

(b) Present Invention

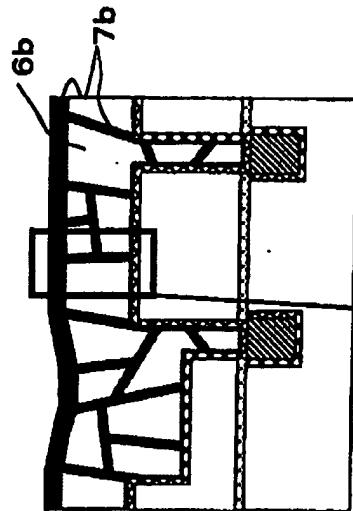


FIG. 4
(PRIOR ART)



Niv (Cu diffusion prevention)

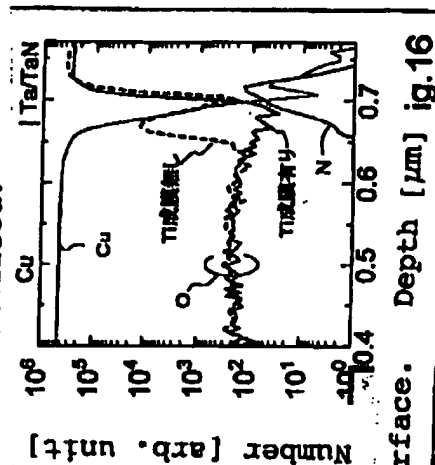
Ti or Ta or W (getter oxygen in Cu)
-> Ti or Ta or W itself is oxidized
to form TiO, TaO, or WO and the
oxide is Exists to the end.

Oxygen exists at Cu/barrier interface.

No oxygen

Ti (gettering of oxygen)
 -> Ti itself is oxidized to form TiO and the TiO is removed by CMP
Therefore, the TiO does not exist in the final structure.

**Ta (Cu diffusion prevention)
Ta is not oxidized.**



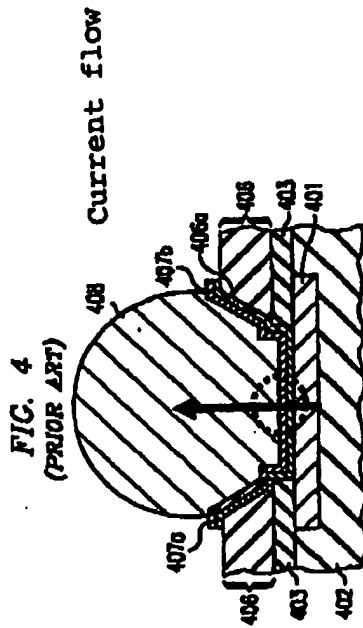
exists at Cu/barrier interface.

Depth [μm] ig.16

—

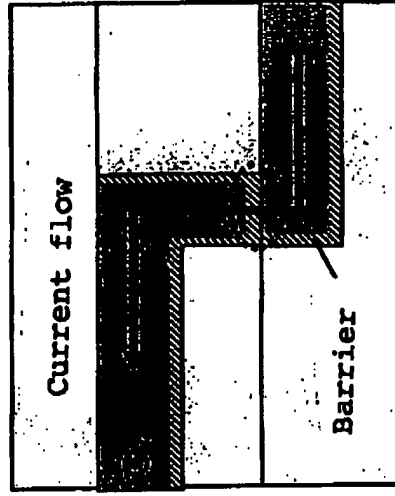
FIG. A

(a) Bojkov



Of a solder bump/barrier/Cu part, through which current flows, the barrier of the barrier metal/Cu interface is oxidized.

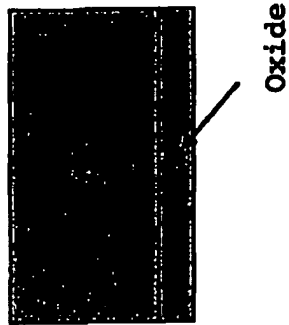
(b) Present Invention



Of a Cu/barrier/Cu part, through which current flows, the barrier of the Cu/barrier interface is not oxidized.

Fig. B

(a) Lee



(b) Present Invention

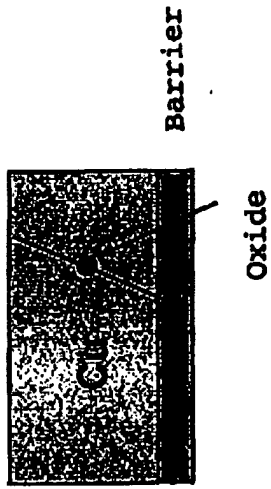


FIG. C

「材料技術のフロンティアと原子力施設保守保全技術の展望」

庄子哲雄

理事(研究担当)

(併)エネルギー安全科学国際研究センター
東北大学PART I 材料技術のフロンティア

1. はじめに

軽水炉環境下における応力腐食割れ事例が散見され、社会的に大きな関心が払われてきている。応力腐食割れの進展は、緩やかに生じることより緊急に安全性に影響を与える事は考えにくい、適切な定期検査により検出する事が必要である。当然のこととして放置すれば冷却水の浸潤や漏洩につながり、状況によっては機器の機能に影響を及ぼす事も想定される。すなわち、通常は経済性の問題としてとらえられるが、放置すれば安全性の問題に拡大しかねない問題を含んでいる。適切な発生予測、進展性評価と非破壊検査の有機的な組み合わせがプラントの稼働率の向上に不可欠である。本稿では、特にオーステナイト合金の応力腐食割れ進展機構について概説し、幾つかの視点から今後の課題について述べる。

2. 応力腐食割れ進展機構

応力腐食割れは、よく知られているように材料、環境、力学の組み合わせ下で生ずる現象であり、関与する因子の多様性が問題を複雑にしている。特にき裂発生に及ぼす影響因子は極めて多様であり、き裂発生位置の不確定性を含めてわずかな条件の違いが結果に大きな相違をもたらすことが知られており、その統計的分布も含めて定量的予測には未だ多くの課題を残している。一方、き裂進展に限定して考えれば、すべての事象は一般的には破壊力学的なパラメータである応力拡大係数によってその場の強さが一義的に定義されるき裂先端で生じており、そこで起きている現象の把握が全てであるといっても過言ではない。図1に模式的にき裂先端で生じている現象を要約する。特徴は、きわめて限られた領域並びに環境において、きわめて高い動的な応力・ひずみ場の存在下で生じる事象であり透過電子顕微鏡による観察結果(図2)によれば、割れ先端の開口は、おそらく10nm程度と考えられている。これまでの研究によれば、軽水炉環境下における構造材料の代表的割れ進展機構として、下記の機構をあげる事が出来よう。

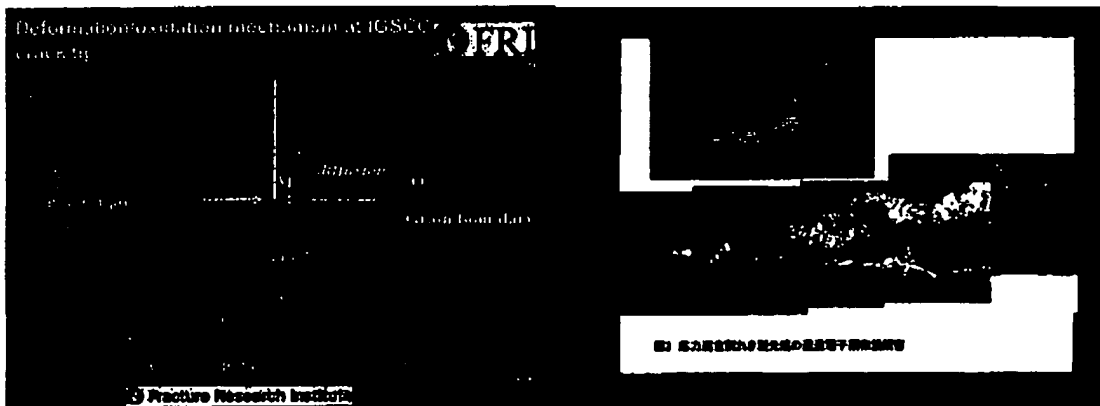


図1 き裂先端での局所酸化動力学的の模式図

図2 応力腐食割れ先端の透過電子顕微鏡観察

- 1) すべり溶解機構：き裂先端における酸化皮膜がすべり変形で物理的に破壊され、新生面が形成され、その表面上で急速に溶解反応が生じき裂進展をもたらす。き裂先端の溶液化学が重要な役割を果たし、アニオン種の濃縮が保護皮膜の再形成を阻害しき裂進展を加速する。（溶解量が少なく、皮膜厚さが厚い場合は Turnish Rupture 機構となる。）
- 2) すべり酸化機構：き裂先端が酸化皮膜で覆われ、酸化反応は変形により保護性が劣化した皮膜を通して急速に生じき裂進展をもたらす。皮膜の保護性が重要な役割を果たす。
- 3) 内部酸化機構：酸素原子の応力助長粒界拡散により粒界の特定元素が酸化されき裂進展をもたらす。粒界に偏析する微量元素が重要な役割を果たす。
- 4) 水素誘起割れ機構：き裂先端での反応やその周辺での酸化反応あるいは溶存水素により材料内に取り込まれた水素がき裂先端に集積しき裂進展をもたらす。

これらの機構は、全てき裂先端の保護皮膜の破壊あるいは劣化並びに応力の作用により加速された物質移動現象によって顕在化していることが考えられ、所謂メカノケミストリー現象として捉える事が現象の本質に迫る有効な手段と考えられる。上記の機構のうち、すべり溶解あるいはすべり酸化機構や応力助長粒界内部酸化機構は、大きく分類すれば活性経路割れ(Active Path Corrosion Cracking)として整理できるが、き裂進展の経路を支配する機構としての分類では、

- 1) ひずみ誘起活性経路割れ機構(Strain Induced Active Path Corrosion Cracking)
- 2) 先在(潜在)活性経路割れ機構 (Pre-Existing Active Path Corrosion Cracking)

と分類される。1)は活性経路がひずみによって誘起されていく場合であり、どの経路をたどってき裂が進展するかはき裂先端における動的ひずみのかかり方に依存し、すべりの起き易い方向、あるいは負荷の状態に依存してき裂の進展方向が定まる。具体的には、酸化皮膜の破壊や劣化、あるいは孔食などの局所的な環境劣化や応力集中が継続的に生ずる個所にき裂は発生し、動的ひずみの付加に依存してき裂進展経路が決まる。この場合は、比較的平坦な表面からのき裂発生であるため、結晶塑性学的にすべりに依存してき裂経路が定まり、結果的に粒内型の割れになる場合が多いと考えられる。一方、き裂がある程度進展した後は、当然の事としてき裂先端には応力・ひずみが集中し特異性が生じるが、ここで注意すべき点はこの特異性は成長き裂先端に生じ、静止き裂の特異性とは異なる事である。き裂進展段階においては、き裂先端の高い応力集中とその結果として生じる 3 軸応力により大きな塑性変形拘束が生じ、結果的に高い引張り応力が生ずる。計算によれば、この先端の応力は、ひずみ硬化を考慮すると降伏応力の 7～8 倍にもなると言われている。高い塑性変形拘束と、大きな引張り応力の結果として、き裂進展は先在(潜在)的に弱い経路を取って進展するようになり、結果として物質移動、すなわち拡散や酸化が生じやすい結晶粒界が経路となる可能性が大きくなる。すなわち、き裂進展段階になると粒界型の割れ進展機構に遷移する事が想定される。図 3 に軽水炉発電プラントの応力腐食割れにおいてこの遷移を明確に見る事が出来る。この場合は、特に表面に大きな加工ひずみが存在しており、このことがいっそう粒内応力腐食割れを容易にしたものと考えられる。すなわち、大きな加工ひずみを受けている場合には、すでに材料内の容易すべり変形は消費されており、いわゆる固執滑り帯のような限られたすべり帯に変形が集中するために皮膜破壊あるいは皮膜劣化が局在化しやすく粒内応力腐食割れの発生を容易にしたものと考えられる。同様な割れは、1 次冷却水再循環系 (PLR) 配管においても生じており、同様に表面の強加工層の存在がおきな役割を果たしている。また PLR 配管においては溶接金属にき裂が進展しているが、この場合も溶接金属は溶接時の熱ひずみで加工を受け硬度が高まっていた状態になっていた事が分かっている。粒内型にしても粒界型いずれの場合においても加工による硬化の上昇は応力腐食割れに大きな影響を及ぼしている事が容易に想像されるが、その影響機構については先に述べた容易すべりの消費により特定の滑り帯に変形が集中し、割れの発生を容易にする事などが考えられる。しかしながら進展段階における影響についてはき裂先端のひずみ挙動の観点から解釈する事が出来る。他にも多くの影響因子が想定されるが、それらについても応力腐食割れのメカニズムに立脚した進展則により記述する事ができる。応力腐食割れのメカニズム研究は現象の捉え、

それぞれ有益な結果を示してきている。しかしながら大きな目的は、メカニズムの研究を通して原子



図3 コアシュラウドに見られた応力腐食割れ[1]

力発電設備・構造物における応力腐食割れ事象の低減あるいは根絶、またはそれにいたる過程においてはいかに精度良くプラントにおける割れ進展を予測するかにある。ここでは、特にき裂先端の保護皮膜の劣化速度を支配するき裂先端のひずみ速度と、皮膜破壊によって形成される新生面上の酸化反応動力学あるいは酸化皮膜の劣化によって拡散障壁の役割が喪失する事による酸化速度が増加する現象の連成問題として捉え定式化している。き裂先端の大きな応力の役割や粒界拡散、粒界酸化についての定量的なデータは今後待つところが多いが、考え方としては網羅されている。微視的な破壊機構と巨視的な現象を上手く結びつけることが特に肝要である。

3. 応力腐食割れ進展速度式の提案

き裂先端の応力・ひずみ場の評価は、成長き裂を対象としたものでなければならない。静止き裂と成長き裂ではき裂先端の特異性が異なるからである。き裂進展は物理化学的な反応あるいは物質移動の結果として生ずるものであることより酸化動力学あるいは物質移動則に従わなくてはならない。一方、応力腐食割れも一種のき裂進展の観点から見れば、き裂先端における力学的条件は満足されなければならない。この二つの条件を満足してき裂進展が生ずる。き裂進展メカニズムから得られるき裂進展速度とき裂先端ひずみ速度の関係式(1)と進展き裂先端で力学的に満足すべきひずみ速度とき裂進展速度の関係式(2)である。き裂先端ひずみ速度がき裂進展速度に依存するという考え方は、著者らによって初めて提案[2]されたもので、その後定式化が行われた[3]。

$$\dot{a} = f(m) \cdot (\dot{\epsilon}_{CT})^m \quad (1)$$

$$\dot{\epsilon}_{CT} = \left(\frac{d\epsilon(r)_{CT}}{dr} \right) \frac{dr}{dt} = \alpha \times (-\dot{a}) \quad (2)$$

ここで、 $\left[\frac{d\epsilon(r)_{CT}}{dr} \right]$ は、進展き裂先端領域のひずみ勾配を表すものであり、平面ひずみ小規模降伏条件であれば Gao ら[4]の式より計算で求めることが出来るが、より一般的な応力状態、例えば比較的小さな欠陥や表面欠陥などの場合や、あるいは試験片寸法に比して塑性域が大きい場合には有限要素法を用いてひずみ勾配を計算することによりき裂先端ひずみ速度とき裂進展速度の関係を求める事ができる。厳密には硬化塑性体の場合には、ひずみ勾配は r の関数となり一定ではないが、一般的な硬化塑性体を想定した場合にはき裂先端の $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲では一定とみなす事が出来る場合が多く、ひずみを定義する特性距離 r_0 を想定しなくても良い事になる。また逆を言えばある条件内に限れ

ば、ひずみ速度は特性距離 r_0 に不敏感である事を示している。前述の Gao ら (3) の式を用いてき裂先端のひずみ速度を求めて (1) 式に代入する事により平面ひずみ小規模降伏条件下の応力腐食割れ速度式が得られる。

$$\dot{a} = f(m) \left\langle \frac{\beta' \sigma_y n}{E(n-1)} \cdot \left(2 \frac{\dot{K}}{K} + \frac{\dot{a}}{r_0} \right) \left\{ \ln \left[\frac{\lambda}{r_0} \cdot \left(\frac{K}{\sigma_y} \right)^2 \right] \right\}^{\frac{1}{n-1}} \right\rangle^m$$

n : Gao ら [4] の応力—ひずみ関係式の硬化指数、 σ_y : 降伏応力、 K : 応力拡大係数、 r_0 : 特性距離、 $\beta\lambda$: 破壊力学パラメータ、 E : ヤング率

上式は、酸化動力学とき裂先端力学を連成させた式であり、関与する多くのパラメータを含み、両辺にき裂進展速度を含んでおり、非線形性の強い微分方程式であり特殊な場合以外は解析的な解は得られないが数値解法により解くことが出来る。式中の m の値は、酸化動力学における酸化則の指数であり、酸化膜あるいは保護皮膜が形成されない場合は $m=0$ であり、急速に皮膜形成が生じて酸化反応あるいは物質移動が急速に減衰する場合は $m=1$ である。また反応速度定数が皮膜厚さに反比例する場合は、良く知られている放物線則の酸化となり、 $m=0.5$ となる。具体的には、軽水炉環境下における金属の酸化動力学は、多様な因子に支配されているため一概に m 値を定める事は出来ないが、下記の因子が大きく影響してくると考えられている。すなわち、温度、電位、溶液中のアニオン種及び濃度、pH、蒸気中の不純物、材料、特に粒界近傍の元素分布、析出や粒界の整合性などを挙げる事が出来るがこれまで注目される事があまりなかった応力あるいはひずみの影響にも今後注意する必要がある。 $f(m)$ 値も、酸化動力学に依存する量であるが、これまでのき裂進展速度の試験データをもとに求められた値は m 値に強く依存している事より $f(m)$ と表現している。式(3)は、多様な因子の影響を定量的に表現できる可能性を示している。特に先に述べた硬化の影響は、式(3)中の降伏応力の影響として捉えることが出来る。図4に鋭敏化並びに非鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼について模擬 BWR 環境下におけるき裂進展速度 ($K=30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$) に及ぼす降伏応力の影響を示したものである。硬化とともにき裂進展速度の著しい向上が見られる。特に初期硬化において大きな進展速度が得られている。図中線で示しているのは進展速度式によって予測される依存性を示しており、傾向を良く表現している。鋭敏化ステンレス鋼における降伏応力依存性は、非鋭敏化材に比して小さい事が分かる。

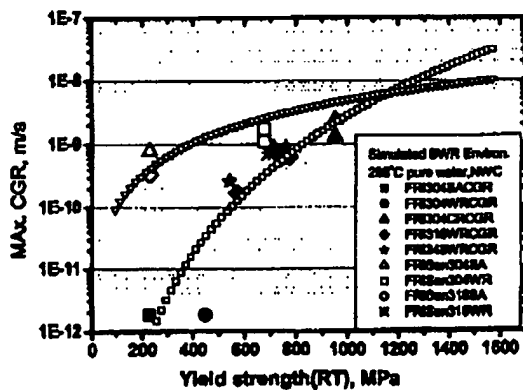


図4 き裂進展速度に及ぼす降伏応力の影響とその理論式による予測[5]

これは鋭敏化材の m 値が小さい事によるものである。き裂進展に及ぼす環境は、き裂内水化学として沖合い環境とは異なる事は良く知られているが、実験室的にもバルク濃度の数千倍程度のアニオン種の濃縮が確認されている[6]。また pH についても微少センサーの試作が進められおり計測が試みられている[6]。今後提案式より予測される dK/dt など、他の影響因子の定量的な評価が必要である。予知保全へ向けて SCC 進展機構に立脚し、プラントにおけるき裂進展挙動を適切に評価できる加速試験法の確立と、それによる体系的なデータ集積と耐 SCC 材料開発が急務の課題である。欠陥の非破壊検査技術の向上、

開発については状態監視技術の開発とあわせて、今後一層その重要性が高まる。(PART II 参照)

4. 環境助長割れ(応力腐食割れ)進展機構の物理化学モデルーメカノケミストリー機構ー

応力腐食割れき裂進展の本質的メカニズムの解明には、より本質的現象の理解が不可欠であり、欧州(European Commission)の PERFECT プロジェクトのように物理モデルと工学モデルの接続を試みるプロジェクトも進行している。究極的には、原子レベルでの酸化反応動力学解析や転位動力学的解析と連続体力学的解析の融合を目指している。本質的な機構解明の利点は、例えば何故粒界で優先的に応力腐食割れが進展するかという単純な質問に極めて明快に答えることができる。すなわち粒界の原子は優先的に電子を失い易い、すなわち酸化されやすいということや酸素は結晶内より優先的に粒界を拡散するなどが仮定無しに結果として得られる。図5にマルチスケールモデリングのスケールを示す。重要な点は長さスケールのみでなく時間スケールのモデリングも極めて重要である。10⁻¹⁵秒と60年の時間スケールである。又本質メカニズムに関する知見の集積は耐SCC材料の開発に繋がる可能性がある。

5. まとめ

沸騰水型原子炉における最近の応力腐食割れ事例に関連して、き裂進展機構並びにその定量的進展速度評価式について最近の成果を中心に概説し、今後の課題について述べた。

- 参考文献 [1] S. Suzuki, SCC Experiences on Non-sensitized L-grade Stainless Steels in BWRs in Japan, presented at ICG-EAC meeting, Ottawa, April 2003 (Referred by permission)
[2] T. Shoji and S. Moriya, "Computer Simulation of Stress Corrosion Cracking". [International Conference on Corrosion-Deformation Interactions CDI'92, Fontainebleau, France, October 5-7, 1992, (1993), 859-873]
[3] T. Shoji, S. Suzuki and R. G. Ballinger, "Theoretical Prediction of SCC Growth Behavior - Threshold and Plateau Growth Rate - ". Proc. of Seventh International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Breckenridge, Colorado, USA, Vol.1, (1995), 881-889
[4] Y.C. Gao and K.C. Hwang, Elastic-Plastic Fields in Steady Crack Growth in a Strain-Hardening Material, 5th ICF, 1981, pp. 669-682
[5] T. Shoji and Z-P Lu, Progress in the Mechanistic Understanding of BWR SCC and Its Implication to the Prediction of SCC Growth Behavior in Plants(Invited Paper), The 11th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Plants-Light Reactor Water, ANS, Skamania Lodge, Stevenson, WA, 2003

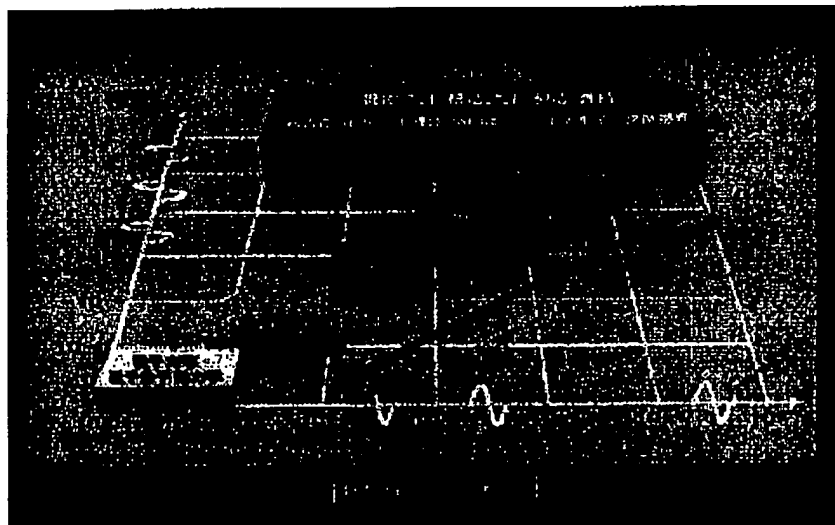


図5 マルチスケールモデリング

PART I I 予知保全における非破壊探傷とき裂進展予測

1. はじめに

航空機、橋梁、発電設備、化学プラントあるいは輸送機器等の大型機器・構造物は、十分な安全性と経済性が保たれる限り、長期に運用される事が望ましい。これまでの破壊事故は予測困難な材料の経年劣化によってもたらされた場合が多い。この経年劣化はその機器・構造物の使用環境や供用期間等によって、多種多様であるが大別すれば (a) 材質型劣化、(b) き裂型劣化、(c) 表面損傷型劣化 に分類される。材質型劣化は、基本的には材料内部の微視組織の変化によってもたらされるものであり、例えば結晶粒界における不純物元素の偏析による焼戻し脆化や2相ステンレス鋼フェライト粒内におけるスピノーダル分解による熱時効脆化あるいは2 1/4 Cr-1 Mo鋼の炭化物誘起脆化等が挙げられよう。き裂型劣化はその通り、先(潜)在的き裂の存在及びその成長あるいは供用期間中のき裂の発生及び成長によって生ずる劣化であり、溶接欠陥や疲労、クリープ、応力腐食割れ等によるき裂の発生及び成長による。この場合には、孔食や表面皮膜の経年劣化等がその発生を加速することが知られている。従って、この種の劣化を正確に評価するためには高度化された欠陥検出技術と検出された欠陥のその後の予想負荷条件及び環境条件下での定量的進展挙動の予測、さらには欠陥に対する正確な破壊力学的評価が不可欠となる。表面損傷型劣化は材質的变化やき裂の先(潜)在や発生、成長が無い場合であっても表面において損傷が生じた結果としての劣化であり、例えば腐食、エロージョン・コロージョン、フレッチングあるいは摩擦・磨耗等が挙げられよう。

原子力発電機器等の構造部材の寿命評価をより一層正確に実施するためにはこれら3つの劣化及びそれらの相互の関連について十分な理解が必要とされる。前述のいくつかの劣化に対しては供用前検査(P S I : Preservice inspection)や、あるいは供用期間中検査(I S I : Inservice inspection)によって検出、計測、評価することが出来るが、さらに定量予測のための研究が必要とされる領域もある。機器・構造物の健全性評価及び寿命予測の上で必要な劣化についての情報が適切に計測、評価そしてモデル化されていることは精度及び信頼性の向上において極めて重要である。信頼性向上と経済性向上の両立は今後予見される高経年化機器・構造物の有効利用、すなわち資源・エネルギーの最大有効利用の観点より極めて重要な課題であり、本講演の課題である材料、構造物の寿命予測と長寿命化の総合的な研究及びその実施体制の整備が必要である。

2. 高度状態監視技術の開発の必要性

従来、機器・構造物の寿命管理あるいは設備保全は主に時間基準(TBM: Time Based Maintenance)あるいは問題が生じてから取り替えるといった所謂BM(Break Down Maintenance)で行なわれてきており、装置、機械をある一定期間毎に定期検査し、見つかった不具合を手直しすると言ったやり方が多く採用されてきた。しかしながら、そのような寿命管理あるいは保全は必ずしも事故、故障の予防あるいは事前予知には万能ではなく、より高度な安全性、信頼性の確保のため、予防保全(preventive maintenance)、予知保全(predictive maintenance)、への期待が大きく、そのための状態監視技術の高度化のための基礎研究の重要性が指摘されている。すなわち機器・構造物において生ずる上述の3つの劣化、すなわち材質型劣化、き裂型劣化及び表面損傷型劣化それぞれについての先端的状態監視(Condition Monitoring)技術の開発及び高度化が要求されている。同時に、そのようにして計測された状態量を定量的に評価し診断する手法も必要であり、劣化機構の解明とそれに立脚したモデルに基づくシミュレーションによる予知精度の向上が要求されている。本稿では、まず初めに簡単に材質型劣化について研究の現状とその非破壊計測に関する紹介と、その中でも著者らを中心に開発が進められてきた電気化学的劣化計測・診断手法について紹介する。

3. 材質型劣化の非破壊計測・評価

過去数年間に渡っての各種機器・構造物に対する余寿命診断あるいは寿命延伸技術の向上は著しいものがあり、プラント構造材料の高温損傷評価手法にも幾つかの方法が提案されている。これらの手法はそれぞれ長所・短所を有しており、これらの幾つかを有効に組み合わせる事が精度向上に不可欠である。これまで火力発電プラント、石油精製プラント、ガスタービン、ロケットエンジン部材そして原子力部材の寿命診断に用いられてきた非破壊手法の代表的なものを以下に示すが一層の精度向上、先端的技术を集積した多元的センシングの開発とそれを用いた新しい手法による計測・評価が肝要である。

4. 電気化学的材質劣化計測・評価手法 (EMAC : Electrochemical Materials Characterization)

電気化学的材質劣化計測・評価手法 (以下 EMAC 法と略す) は一つの手法で多様な損傷形態に対応出来る手法として著者らのグループで一貫して開発されてきた非破壊評価手法であり高度化された状態監視技術のひとつとして世界各国より注目を浴びている。EMAC 法は、特定の劣化検出電解液中での分極曲線の計測を基礎とし、劣化検出原理が特定組織あるいは特定偏析物の選択的優先溶解の検出に立脚する劣化の機構に基づいた評価手法であり、計測量の物理的内容が明確である事が大きな特徴である。EMAC 法によって評価可能あるいは評価手法開発中の劣化形態と対象構造物及び材料を火力発電、石油精製プラント、ガスタービン及び航空機と原子力発電プラントのそれぞれについて文献 [1] に示してある。この手法は、現位置での計測のための機器及び小型電解セルが既に開発されており実際に火力発電プラントのボイラー過熱器管、タービン・ロータおよびケーシング等について実計測・評価が行なわれている。

5. 寿命予測におけるき裂型劣化と環境強度評価の重要性

き裂型劣化による寿命は、欠陥許容の概念がある場合には、き裂の許容寸法までの成長時間 (先 (潜) き裂が無い場合にはき裂が検出限界寸法まで成長する時間を含む) となるが、き裂成長に対して環境が極めて大きな影響を及ぼす事が知られている。一方欠陥の存在を許容しない場合にはき裂が検出限界寸法まで成長するまでの時間が寿命となるがこの場合には 100% の欠陥検出を前提としているためむしろ安全側の評価にはならない場合がある。この場合にもき裂の発生、微小き裂の成長則等に対する環境効果が重要あるいは支配的である場合が多い。従って正確な寿命予測には、き裂の発生及び成長、合体における環境効果の定量的評価が不可欠であり、そのためには環境効果の機構解明が肝要である。負荷条件の多様性が避けられない実働構造・機器部品におけるき裂進展挙動の予測には適用に定量性がありかつ柔軟性がある加速機構に立脚した予測モデルの構築が必要不可欠である。さらに許容き裂寸法及びき裂成長に対しては材質型劣化あるいは表面損傷型劣化 (例えば孔食からのき裂発生等) との相乗効果も考え合わせる必要があるであり極めて学際的のアプローチが要求される。寿命予測における影響パラメータの多種多様性を十分に認識することが肝要である。

6. 環境助長割れのコンピュータ・シミュレーション

PART I において紹介した理論的き裂進展速度評価式は、小規模降伏条件化での平面ひずみあるいは平面応力条件化でのき裂進展予測に極めて有用ようである。しかしながら、実条件化においては必ずしも小規模降伏条件を満足する場合ばかりで無く、例えば配管や管台の一部には同条件を満足しない場合も想定されている。そのような場合に対するき裂進展予測手法も必要であり、その意味で手数はかかるが有限要素法によるき裂進展シミュレーション法の開発は有効である。これまで述べてきたように化学的あるいは腐食性環境下で材料に応力が作用したとき、機械的なき裂進展が生ずるより遥かに小さな外力でき裂の発生、伝播が生ずる。このように力学/材料工学/電気化学等が複雑に入り組んだ形で関与する現象をモデル化し、その挙動を予知・予測するためにはこれらの複雑な多因子が関与する系の現象をできるだけ考慮し、取り込んだ形の数値シミュレーションが必要である。すな

わち現象の本質を再現する数値実験が必要である。筆者らは世界に先駆けてこの複雑な現象の数値シミュレーションに成功しており、多種多様な多くのパラメータの関与の仕方を感度解析をも含めて定量評価することが可能でありその有用性が確かめられている。例えばすべり溶解モデルに基づけば、き裂進展速度はファラディの法則に従って表現されるが、この中のひずみ速度の評価に最も大きな関心が払われている。このひずみ速度は種々の負荷形態に対応出来るような形にしておくためには成長き裂先端における4つのひずみ速度（外部負荷の増加あるいはK値の増加によるひずみ増分、き裂の進展によるひずみ増分、場合によってはクリープ変形によるひずみ速度）をすべて取り込める事が肝要である。筆者らの開発した数値実験用シミュレーション手法は有限要素法を基礎としており原則すべてを取り組むことが可能である。計算に必要なデータは材料物性値、表面保護被膜の破壊ひずみ、材料と環境条件で定まる新生面および被膜面の過渡及定常溶解(酸化)電流密度であり、変形との相互作用は有限要素法による応力／ひずみ解析あるいは節点力解放によるき裂進展の過程において取り込まれている。これによれば定荷重条件下においても自己触媒的にき裂進展が再現されており定量的にも実験結果をほぼ再現している。昨今の火力あるいは原子力経年施設の寿命評価や寿命予測さらには長寿命化や、定期点検の期間延長などは低経済成長率下の長期エネルギー見通し、資源の有効利用、環境保全等の観点からも今後益々その必要性が高まるものと考えられる。影響因子が多種多様にまたがり実験的に主要な因子の相互作用をすべて評価することが不可能な環境助長割れが関与する機器・構造物および構造部品の寿命評価、寿命予測にはここで述べたような定量的な予測手法の開発が特に不可欠である。今要求されているのは、起きてしまった現象の詳細な説明のモデル化だけではなく、これから起きであろう現象を定量的に予測できるモデルの構築および手法の開発である。

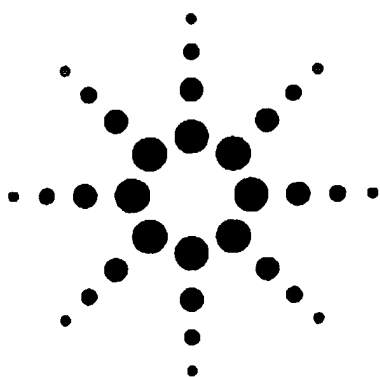
7. おわりに

今後益々構造寿命評価・予測に携わる技術者、研究者には現象の本質の解明とそのモデル化が要求され、未経験事象の予知／予測およびその定量的評価が要求されるであろう。そのためには現象の複雑さゆえ、学際的なアプローチが不可欠であり、異なる専門分野からの見方の違った研究とそこで得られた成果を共有するための活発な交流がより高い信頼性を有する保守・保全システムの構築に不可欠である。特に原子力施設における高経年化問題は、課題の未然抽出、対応が原則であり、米国NRCにおいて展開されているPMDA(Proactive Materials Degradation Assessment)の活動は、未経験事象の予測に挑戦する試みでありPWRについてその報告書が纏められつつある。同様にBWRについても現在取りまとめが進められている。多様な因子が関与する劣化現象の把握には、事業者、製造者、規制機関、研究機関、大学等が相互の特性を最大限発揮し、国際的な協力も含めた緊密な連携の下に総力戦で取り組むことが不可欠である。

参考文献

- [1]U. Cihal, T. Shoji et al., "Electrochemical Polarization Reactivation Method, - Comprehensive Review of EPR -", FRI Publication, Sendai, 2004

ニッケル合金の生産管理に使用するレーザー アブレーション(LA)-ICP-MS アプリケーション



金属組成分析

著者

Ed McCurdy and Glenn Woods
Agilent Technologies UK Ltd.
5500 Lakeside, Cheadle Royal Business Park
Stockport, Cheshire, SK8 3GR, UK

Peter Scrimshire
IncoTest (Special Metals Wiggin Ltd.)
Holmer Road, Hereford, HR8 9SL, UK

要旨

ニッケル合金は、過酷な使用状況下で重要な機能を果たすために必要な機械部品など、広範囲に及び産業で使用されています。そのため、このような合金の管理的、化学的、および機械的な特性をよく理解し、これらの特性に深く影響を及ぼす微量金属汚染レベルは厳しく管理しなければなりません。IncoTest (Special Metals Wiggin Ltd. の試験部門) は LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) を評価し、幅広い範囲の微量元素をより低いレベルで検出し、コントロールできることを確認しました。これは従来の分析技法である蛍光 X線法や蛍光分光法よりも優れています。異なる分析技法を使用して取得したデータが比較され、すべての事例について、LA-ICP-MSを使用して取得した検出下限、正確さ、回収率、および長期的な安定性は許容範囲内でした。

はじめに

Special Metals Corporation は Inco Alloys グループを1998年に買収し、高ニッケル、高機能性材料の開発、製造、および供給において世界のリーダーとなりました。Inco Alloys グループには、Nimonic、Inconel、Incoloy、Udimet、Monel、および Nilo アロイグループが含まれます。主要工場は米国のウェストバージニア州ハンティントン、ニューヨーク州ニューハートフォード、および英国のピアフォードにあります。IncoTest 研究所は、最先端の化学分析と物性試験サービスを種々の材料に対して広範囲に提供しています。

耐熱 Ni 合金は、「超合金」と呼ばれる材料グループに属します。これらの材料は、「高温での用途に開発された合金で、通常はVIII族元素をベース金属にしています。比較的厳しい機械ストレスに曝され、しばしば高い表面安定性が必要とされます」[1]として定義されます。これは、まさしくガスター

ビン内部の条件を示すもので、初期の Ni 合金の開発は、まさに、1940 年代初頭のジェットエンジンの開発により促されたものでした。新しい合金材料は高温、厳しい機械ストレス、エンジンのさまざまな部品の腐食環境に耐え得るように開発されました。種々の配合成分を持つさまざまな合金が必要になり、合金元素と不純物元素の両方の役割を深く理解して、合金の物理的特性を決定することが求められるようになりました。

超合金は、広く 3 つのグループに分けることができます。Ni をベースにして Cr を加えたもの、Co をベースにしたもの、Fe をベースにしたものです。Cr をベースにした合金もありますが、それは一般的に超合金とはみなされていません。ジェットエンジンの構成要素は今後も Ni をベースにした超合金の重要な応用分野ですが、近年は多くの新しい用途が開発されています。たとえば、海洋や地上のガスタービン、原子炉や石油化学プ



Agilent Technologies

ラントの構成要素、ロケットエンジン、宇宙船、および自動車の排気装置や触媒などが含まれます。

多くの Ni 合金は機械的強度を持っていますが、これらの用途で必要とされる高温下での表面耐酸化性を備えていません。これらの合金の持つ耐熱性や耐腐食性は、合金元素の添加によるもので、特に Cr は合金製部品の表面に Cr₂O₃ を含む耐腐食性の堅牢な皮膜を形成します。同様に、Ti や Al を合金元素 [2] として追加することにより、強度が増します。追加される元素の正確なレベルは、個々の機械要素に必要とされる特性を提供する上で重要です。たとえば、Al、Ti、および Nb などの硬化性元素のレベルを、合計 16% から 20% に増加させると、合金は 4 倍の硬さになります。合金中の結晶粒界は、C および B を加えることにより強靱になります。これらおよびその他の一般的な合金元素添加による有益な特性は、表 1 にまとめられています。

元の純粋な Ni 素材にはない有益な特性を得るため合金元素を意図的に配合する以外に、多くのほかの元素は合金の汚染物や不純物として微量レベルで存在します。

不純物元素は、固溶合金マトリックスで均一に融解するか、不連続な結晶粒や封入物として存在し、最終製品の特性に大きな影響を与える可能性があります。たとえば、Ti、Nb および Al の不純物は、金属酸化物粒子を形成し、クラックを誘起し、寿命を短くし、金属疲労の原因になります。このような結晶粒界の結合性能を弱めて、脆性破壊特性を低下させる不純物には、Bi、Te、Se、Pb、および Tl があり、すべては 100 ppm 以下の含有量で有害な影響があり、Bi は最も低い含有量で最大の影響があります。低い含有量で展性および延性を低下させるその他の不純物元素には、As、Ba、Ca、Li、Mg、Sb、Sn、および Sr があります。おそらく、これらの元素は結晶粒界の結合性能に影響があるためです。

Ni ベースの超合金に含まれるいくつかの個々の不純物元素について一般的な現行の仕様を表 2 に示します。またこれらの仕様は時代と共にどのように変遷したかも、モニタする元素の数と各不純物で最大許容可能なレベルの両方ので示します。

従来の分析技法による検出下限 (DL) は高度な仕様レベルで微量の元素をモニタするのに充分かもしれませんが、より厳格な仕様で不純物元素の許容レベルが引き下げられると、新しい分析技法が必要となります。それと同時に、極微量のレベルでモニタされ、コントロールされる元素の中には、発光分析技法では低レベルを定量するのが極めて困難なものがあります。これらの要因により、IncoTest 社では、Ni 合金製造における不純物元素の定常的なモニタ

リングに、LA-ICP-MS の導入を検討しました。

表1 Niベースの超合金で一般的な合金元素配合の目的

| 目的 | 合金元素 | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|------|----|----|----|----|---|----|----|----|----|---|---|----|----|
| | Cr | Al | Co | Fe | Mo | W | Ti | Ta | Nb | Hf | C | B | Zr | Mg |
| マトリックス強硬化 | X | | X | X | X | X | | | | | | | | |
| ガンマプライム形成 | | X | | | | | X | X | X | | | | | |
| カーバイド形成 | X | | | | X | X | X | X | X | X | | | | |
| 酸化スケール形成 | X | X | | | | | | | | | | | | |
| 粒界強硬化 | | | | | | | | | | X | X | X | X | X |

表2 Niベースの超合金での現在および過去の最大不純物元素レベル

| 仕様 | 不純物元素仕様 (すべての値は ppm 単位) | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------------------|----|-----|----|-----|-----|----|----|----|----|-----|----|-----|--|
| | Ag | Zn | Cd | Ga | In | Tl | Sn | Pb | As | Sb | Bi | Se | Te | |
| 1975年以前 | 5 | | | | | | | 10 | | | 1 | | | |
| AMS 2280 (1975-1992) | | | | | | | | | | | | | | |
| 合計400 ppm 最大 [4] | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 5 | 50 | 5 | 50 | 50 | 0.5 | 3 | 0.5 | |
| 現在の一般値 | 5 | 5 | 0.2 | 30 | 0.2 | 0.2 | 30 | 5 | 30 | 3 | 0.5 | 1 | 0.5 | |

金属バルクの分析に LA-ICP-MS を広範に採用することの主な制限は、用意するキャリブレーション標準試料のマトリックスを、分析するサンプルのマトリックスとは一致させる必要があることです。ほとんどの市販レーザーシステムはより一般的な「組成」分析用に設計されており、その場合は小さなクレータサイズが便利です。それでもなお、サンプルの大きな領域をサンプリングできるようにするには、保存パターンを使用して、材料表面の線や面（ラスターライズ）上をレーザーアブレーションし、バルク分析ができるようにします。最近になって、特に、より大きなクレータサイズで、アブレーションするサンプル領域をさらに拡大した New Wave UP Series Laser の新しいバージョンが設計され、この研究にはこの新しいレーザー装置を使用しました。さらに、レーザー技術の進歩、特に、より低く、より一貫したエネルギー密度やより優れたアブレーション安定性を基本的に指向した開発により、様々な種類の材料を一貫した条件でアブレーションできるようになり、材料のより広い範囲にわたってキャリブレーションができるようになりました。

実験

この実験に使用した LA システムは、New Wave UP268 MACRO (New Wave, Fremont, CA USA) で、ICP-MS システムは Agilent 7500a でした。レーザーメソッドと ICP-MS チューニングおよび測定パラメータは、メーカーの推奨値に設定しました。主要な操作パラメータを表 3 にまとめます。

表3 LA-ICP-MSシステムの主要操作パラメータ

| パラメータ | 値 |
|-----------------------------|------|
| New Wave UP268 MACRO | |
| スポットサイズ (μm) | 515 |
| エネルギー (%) | 80 |
| 照射周波数 (Hz) | 10 |
| ライン速度 (μm/s) | 30 |
| Agilent 7500a | |
| RF (W) | 1350 |
| キャリアガス流量 (L/min) | 1.2 |

ハイマトリックスサンプルを対象とするような ICP-MS 分析においても、多原子イオンの形成によって起きる重なり合いや干渉の可能性を考慮しておく必要があります。これらの干渉は、サンプルマトリックスやプラズマガス流の成分に由来するもので、スペクトロメータに検出されます。Ni 合金材料の分析でこのような重なり合いを生じさせる可能性がある主な多原子物質を、表 4 に示します。

表4 Ni マトリックスサンプルで主要マトリックスにより干渉を受ける元素

| マトリックス干渉物質 | 干渉を受ける測定元素 |
|------------------------------------|--|
| $^{64}\text{Ni}^{2+}$ | ^{75}P , ^{23}S |
| $^{64}\text{Ni}^{14}\text{H}^{+}$ | ^{60}Co , ^{64}Cu |
| $^{64}\text{Ni}^{16}\text{O}^{+}$ | ^{76}Zn , ^{78}Se |
| $^{64}\text{Ni}^{18}\text{O}^{1+}$ | ^{79}Br , ^{81}Br |
| $^{64}\text{Ni}^{44}\text{Ar}^{+}$ | ^{90}Mo , ^{101}Ru |
| Ni_2^{+} | ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{127}I , ^{126}Te |

これらの干渉物質のほとんどは、非常に低いレベルで形成される一方（たとえば、酸化物による干渉は、ネブライザーによる水蒸気発生に比べて低いので、レーザーによりサンプルが導入されると大幅に低下します）。他にも容易に干渉を避ける方法があります（Mo の場合、干渉を受けるアイソトープの質量 98 で分析せずに、代わりに質量 95 のアイソトープで分析するなど）。その他の干渉を受ける元素について言えば、Ni 合金の製造者は微量元素のブランクレベルを含めて組成のよくわかった基準参照物質を社内に保有しています。そのため、マトリックス性の多原子イオンによる影響は容易に定量的補正、差し引くことができます。

結果と考察

Ni 合金試料を、ブリアブレーションした後アブレーションをして測定する方法は、試料表面を代表した領域を測定するのに適していますが、スパーク放電発光、中空陰極管、または蛍光 X 線を使用して測定したものよりもサンプリング領域がはるかに小さくなります。したがって、レーザー方式は従来技法で測定したより大きなサンプリング領域からの「平均」した信号で得られる再現性と照合した場合に不利な点がありますが、レーザー方式ではいくつかの補足情報が得られます。それぞれのサイトで報告された平均結果には、標準偏差 (SD) が付いています。つまり 1 cm の線分をスキャン測定する毎に、幅 0.5 mm × 長さ 3 mm を 3 回測定することになります。異なるサンプリングサイトからの 3 回の測定により、中空陰極管に匹敵する平均値が得られますが、サンプリングした各領域内で試料の均質性に関する補足情報も得られます。このような補足情報は、これまでのような単純なバルクサンプリング法では得られません。

レーザーサンプリング法の試料を、図 1 に示します。上述の

アブレーション法によるアブレーション後のNi合金試料の写真です。この特別な試料で明瞭に認められる結晶粒組織にご注目ください。

微量元素を添加した標準サンプルでは、微量元素の分布における大きな不均一性が存在することがわかりました。この標準サンプルは、通常の製造サンプルよりも微量元素がはるかに高い含有率で添加されています。このよう

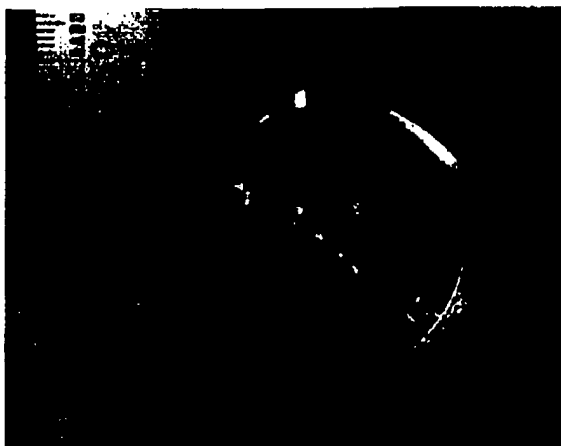


図1 レーザアブレーション分析した後のNi合金サンプル

な状況では、微量元素は結晶に組み込まれることもなく、またマトリックス組織の中に完全に分散されることもありません。結果として汚染物質のほぼ純粋な包摂物が存

在することになります。このことは、このような包摂物をレーザーアブレーションでサンプリングしたときの取得される測定データの極端に高い標準偏差から容易に識別できます。複製サンプルの1つは包摂物により影響を受け、残りの複製サンプルでは、比較的低い「バックグラウンド」の元素信号が観測されます。この情報は、従来の分析技法では得られません。従来の技法では、たいていの場合1つまたは複数の包摂物がすべてのサンプリング箇所に含まれるため、より一貫した平均結果が得られていますが、微量元素の分布や包摂の存在に関する情報はありませんでした。

微量元素がマトリックス中で均一に分布している場合、各サイトにおける3回の分析で、一般的に5% RSD前後の精度が達成されます。このことは、元素 Ga および As について図2の検量線に示されています。どちらの場合も、それぞれのキャリブレーション標準試料を2回分析し、キャリブレーションポイントは重ね書きされています。それぞれのキャリブレーションポイントは、3回の測定の平均値であり、エラーバーは3回の分析の標準偏差（キャリブレーションのデータテーブルにも示されています）を示しています。

新しい分析技法を検証するため、LA-ICP-MSデータを従来の分析技法のものと比較しました。表5のデータは、検定済みのNi合金標準材料について新しいLA-ICP-MS技法を使用して2週間にわたり分析した結果を示し、さらに、以前に測定した中空陰極管発光分光法(OES)による結果と比較しています。

この表から、新しいLA-ICP-MS技法は長期間にわたって

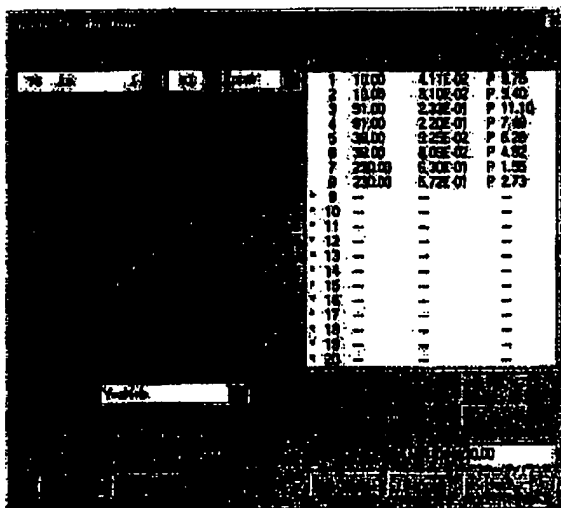
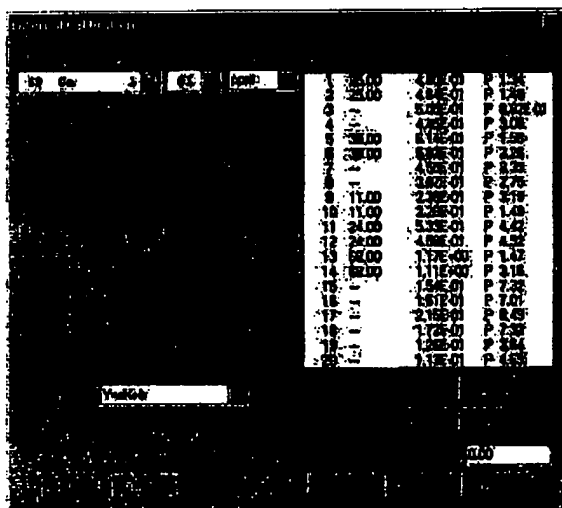


図2 LA-ICP-MSによるNi合金標準試料のGa (m/z 69)およびAs (m/z 75)の検量線

安定した結果が得られており(実際に、中空陰極管発光分光法よりも狭い範囲で結果が得られています)。また、室内繰り返し精度も良好で(一般的にRSDが5%~10%)、この材料について 検定された値と許容範囲内で一致します。

表5 ニモニック Ni合金Standard 6657 (中空陰極管発光分光分析の QC チェック基準材料に使用) の LA-ICP-MS による分析結果。中空陰極管発光分光による結果と比較

| 元素 | 質量 | 検定値 ppm | Hollow Cathode | | 5月20日 | | 5月26日 LA-ICP-MS | | 6月4日 | |
|----|-----|------------|----------------|----------|-----------|----------|--------------------|----------|-----------|----------|
| | | | 平均 ppm | 許容 範囲 | 平均 ppm | RSD % | 平均 ppm | RSD % | 平均 ppm | RSD % |
| Zn | 66 | 22 | 23 | 17-30 | 19.7 | 4.6 | 20.6 | 6.9 | 18.8 | 4.2 |
| Ga | 69 | | 4.9 | 2.3-7.5 | 2 | 2.7 | 2.4 | 4.5 | 1.3 | 10.4 |
| As | 75 | 9 | 10.6 | 6.7-14 | 10.8 | 5 | 11 | 5.2 | 10.6 | 3.7 |
| Se | 82 | | 0.23 | 0-0.8 | 1.2 | 14.5 | 2.3 | 8.3 | 1.3 | 22.9 |
| Ag | 107 | 9.8 | 10.8 | 7.1-14 | 13 | 4.8 | 13 | 3.8 | 14.5 | 3 |
| Cd | 111 | 0.6 | 0.47 | 0.3-0.8 | 0.4 | 14.2 | 0.5 | 6.2 | 0.8 | 12.4 |
| In | 115 | | 0.01 | 0-0.03 | 0.1 | 13.7 | 0.1 | 11 | 0.1 | 9.6 |
| Sn | 118 | 53 | 50 | 38-62 | 57 | 4 | 56.7 | 3.9 | 48.8 | 4.7 |
| Sb | 121 | 25 | 21 | 13-28 | 28.9 | 4.5 | 27.2 | 2.8 | 27.7 | 4.3 |
| Te | 125 | | 9 | 6.4-12 | 10.7 | 15.9 | 8.6 | 5.8 | 10.8 | 8.1 |
| Tl | 205 | | 0.18 | 0-0.25 | 0.2 | 3.9 | 0.2 | 7.8 | 0.2 | 3.8 |
| Pb | 208 | 12 | 11.5 | 8.7-14 | 13.5 | 4.5 | 13.8 | 6.1 | 15 | 13.4 |
| Bi | 209 | 8.4 | 8.8 | 6.8-11 | 12 | 4.75 | 11.5 | 5.4 | 13.2 | 16.7 |

結論

InCoTestは、Niをベースにする超合金の微量元素の不純物を定期的に監視するための、LA-ICP-MSシステムの導入と実施に成功しました。新しいLA-ICP-MS方式は対象の微量元素のDLと安定性について許容される数値を提供するのに加えて、従来の中空陰極管発光分光法にも匹敵しています。新しい方式は、社内の参照材料と等価な結果が得られるだけでなく、いくつかの重要な汚染元素の検出限界を低くし、合金サンプルの中で微量元素の分布に関する追加情報を提供します。

参考文献

1. C. T. Sims, and W. C. Hagel, (Eds.), Preface, "The Superalloys", John Wiley and Sons, New York (1972).
2. R. Stickler, Phase Stability in Superalloys, in "High Temperature Materials in Gas Turbines", P. R. Sahm, and M. P. Speidel, (Eds), Elsevier, (1974).
3. G. B. Thomas and T. B. Gibbons, 1984, Materials Science and Engineering, 67, 13-23.
4. "Trace Element Control - Nickel Alloy Castings", SAE Aerospace Material Specification AMS 2280, SAE, Warrendale, PA 15096, 1992, pp. 1-4.

さらに詳しくは...

弊社製品とサービスについて更に詳しい情報をご希望のお客様は弊社Web サイト (www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

お問い合わせは： 0120-477-111

横河アナリティカルシステムズ株式会社

〒192-0033 東京都八王子市高倉町9-1

Agilent は、万一この資料に誤りが発見されたとしても、また、本資料の使用により付随的または間接的に損害が発生する事象が発生したとしても一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

© Agilent Technologies, Inc. 2005

Printed in the USA
July 21, 2006
5989-3254-1JAJP



Agilent Technologies